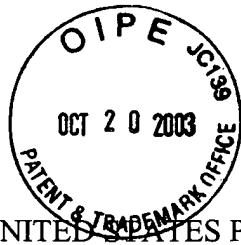


02910.000071



PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of:	)	
	:	Examiner: Not yet assigned
NOBUYOSHI SUGAHARA ET AL.	)	
	:	Group Art Unit: Not yet assigned
Application No.: 10/629,751	)	
	:	
Filed: July 30, 2003	)	
	:	
For: BLACK TONER	)	October 17, 2003
	:	

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT (DOCUMENTS)

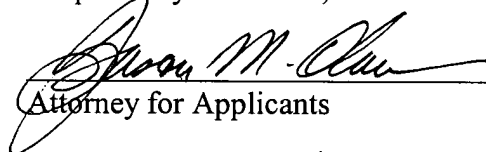
Sir:

In support of Applicants' claim for priority under 35 U.S.C. § 119, enclosed is  
a certified copy of the following foreign application:

2002-220975, filed July 30, 2002

Applicants' undersigned attorney may be reached in our New York office by  
telephone at (212) 218-2100. All correspondence should continue to be directed to our address  
given below.

Respectfully submitted,

  
\_\_\_\_\_  
Attorney for Applicants

Registration No. 48,512

FITZPATRICK, CELLA, HARPER & SCINTO  
30 Rockefeller Plaza  
New York, New York 10112-3800  
Facsimile: (212) 218-2200  
383061 v1

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 2 年    7 月 3 0 日  
Date of Application:

出 願 番 号            特 願 2 0 0 2 - 2 2 0 9 7 5  
Application Number:  
[ST. 10/C] :            [ J P 2 0 0 2 - 2 2 0 9 7 5 ]

出      願      人            キヤノン株式会社  
Applicant(s):

2 0 0 3 年    8 月 1 8 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号    出証特 2 0 0 3 - 3 0 6 6 9 9 6

【書類名】 特許願

【整理番号】 4628062

【提出日】 平成14年 7月30日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03G 9/08

【発明の名称】 黒トナー

【請求項の数】 10

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社  
社内

    【氏名】 菅原 庸好

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社  
社内

    【氏名】 上滝 隆晃

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社  
社内

    【氏名】 市川 泰弘

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社  
社内

    【氏名】 井田 哲也

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社  
社内

    【氏名】 速見 一彦

**【発明者】**

**【住所又は居所】** 東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号 キヤノン株式会社  
社内

**【氏名】** 小松 望

**【特許出願人】**

**【識別番号】** 000001007

**【氏名又は名称】** キヤノン株式会社

**【代理人】**

**【識別番号】** 100096828

**【弁理士】**

**【氏名又は名称】** 渡辺 敬介

**【電話番号】** 03-3501-2138

**【選任した代理人】**

**【識別番号】** 100059410

**【弁理士】**

**【氏名又は名称】** 豊田 善雄

**【電話番号】** 03-3501-2138

**【選任した代理人】**

**【識別番号】** 100110870

**【弁理士】**

**【氏名又は名称】** 山口 芳広

**【電話番号】** 03-3501-2138

**【手数料の表示】**

**【予納台帳番号】** 004938

**【納付金額】** 21,000円

**【提出物件の目録】**

**【物件名】** 明細書 1

**【物件名】** 図面 1

**【物件名】** 要約書 1

【包括委任状番号】 0101029

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 黒トナー

【特許請求の範囲】

【請求項1】 結着樹脂、カーボンブラック、有機金属化合物及び離型剤を少なくとも含有するトナー粒子を有するトナーにおいて、

該トナー粒子の重量平均粒径が4.0乃至10.0  $\mu\text{m}$ であり、

該トナー粒子中のカーボンブラックの粒径が0.5  $\mu\text{m}$ 以下であり、

該カーボンブラックはトナー粒子中の結着樹脂100質量部に対して2乃至10質量部含有され、

誘電損率  $\epsilon''$  / 誘電率  $\epsilon'$  で示されるトナーの損失正接  $\tan \delta$  が周波数10<sup>3</sup>乃至10<sup>4</sup>Hzの範囲において、

$$\tan \delta (10^3 \sim 10^4) \leq 0.006$$

であり、周波数5×10<sup>4</sup>Hzと周波数10<sup>5</sup>Hzとの損失正接  $\tan \delta$  との比が

$$1.05 \leq \tan \delta (10^5 \text{Hz}) / \tan \delta (5 \times 10^4 \text{Hz}) \leq 1.80$$

であることを特徴とする黒トナー。

【請求項2】 該トナーの示差走査熱量計（DSC）測定における吸熱曲線において、温度30～200℃の範囲における最大吸熱ピークのピーク温度が60～95℃の範囲にあることを特徴とする請求項1に記載のトナー。

【請求項3】 該トナーの酸価が5～45mg KOH/gであり、該トナーのTHF可溶分のGPCによる分子量分布が、分子量3,000～40,000の領域にメインピークが存在し、重量平均分子量（Mw）と数平均分子量（Mn）との比（Mw/Mn）が70以上であることを特徴とする請求項1又は2に記載のトナー。

【請求項4】 該トナーの結着樹脂は、ポリエステルユニットとビニル系共重合体ユニットとを有しているハイブリッド樹脂であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載のトナー。

【請求項5】 該トナーの結着樹脂は、ポリエステルユニットとビニル系共重合体ユニットとを有しているハイブリッド樹脂成分、又はハイブリッド樹脂とポリエステル樹脂成分との混合物であることを特徴とする請求項1乃至3のい

れかに記載のトナー。

【請求項 6】 該結着樹脂は、ポリエステル樹脂とビニル系共重合体の混合物、あるいは、ハイブリッド樹脂成分とビニル系共重合体の混合物であることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 7】 該結着樹脂は、ポリエステル樹脂、ハイブリッド樹脂成分、及びビニル系共重合体の混合物であることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 8】 該離型剤は、トナー 100 質量部に対して 1 乃至 20 質量部含有されていることを特徴とする請求項 1 乃至 6 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 9】 該離型剤は、スチレンユニットを有する炭化水素系ワックスを含有していることを特徴とする請求項 1 乃至 8 のいずれかに記載のトナー。

【請求項 10】 該トナーは有機金属化合物として有機カルボン酸のアルミニウム化合物をトナー 100 質量部に対して 0.1 乃至 7 質量部されていることを特徴とする請求項 1 乃至 9 のいずれかに記載の黒トナー。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

#### 【発明の属する技術分野】

本発明は、電子写真法、静電印刷法、あるいはトナージェット法などに用いられる黒トナーに関する。

##### 【0002】

#### 【従来の技術】

トナーの製造において、着色剤としてカーボンブラックを使用した場合、多くの課題を有していた。

##### 【0003】

第一に、カーボンブラックは他の顔料と比較して一次粒径が小さく、比表面積が大きいため、非常に分散し難く、トナー粒子表面に偏在したり、遊離カーボンブラックが生じたりしやすい。カーボンブラックは粘着性の高い微粉体であるため、遊離カーボンブラックの存在は、トナーの流動性の低下を招き、良好な摩擦帯電の妨げとなり、特にハーフトーン画像の再現性が落ちる。また、カーボンブ

ラックの分散が十分になされていない場合には、十分な画像濃度が得られないといった問題も生じる。

#### 【 0 0 0 4 】

第二に、カーボンブラックは導電性があるために、トナー表面に存在した場合には、電荷がリークしやすく、このようなトナーを用いて画像形成を行うと、カブリやトナー飛散が生じたり、転写抜けが生じたりしてしまう。

#### 【 0 0 0 5 】

カーボンブラックの分散性を改善する点に関する出願としては、特開昭 6 4 - 3 5 4 5 7 号公報及び特開平 1 - 1 4 5 6 6 4 号公報等があるが、未だ十分に解決されたとは言えない状況である。

#### 【 0 0 0 6 】

また、特開平 7 - 6 4 3 3 7 号公報及び特開平 1 0 - 1 8 6 7 1 3 号公報等では、特定の物性を有するカーボンブラックと特定の構造を有するアゾ系鉄化合物とを組み合わせ用い、カーボンブラックの分散性やトナーの帯電性等を改善することが提案されている。例えば、特開平 1 0 - 1 8 6 7 1 3 号公報に記載の方法は、高着色力で帯電性が安定なトナーが得られる優れた方法ではあるが、高湿環境下でのベタ均一性及び耐久性には若干の課題を残すものであった。

#### 【 0 0 0 7 】

また、地球環境に対する意識の高まりにより、すべての資源を有効に使うとする動きがある。トナーに関してもいくつかの配慮がなされるようになってきたが、その配慮のひとつとして「廃トナーを削減する」というものがある。廃トナーは、感光体ドラムに現像されたトナーが、紙などの転写材に有効に転写されなかったものであり、資源の有効活用という意味では極力削減すべきものである。例えば特開昭 4 9 - 4 2 3 5 4 号公報、特開昭 5 5 - 2 6 5 1 8 号公報、特開昭 5 8 - 6 0 7 5 4 号公報、特開昭 6 1 - 2 7 7 9 6 4 号公報等には外添剤による転写性を向上させているがトナー粒子中のカーボンブラックの分散性を向上させなければこれ以上の転写性向上は望めない。

#### 【 0 0 0 8 】

【発明が解決しようとする課題】



本発明の目的は、上記の問題点を解消し、苛酷な環境変化においても帯電性、転写性に優れた黒トナーを提供しようとするものである。

#### 【0009】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明の目的は、以下により達成される。

#### 【0010】

即ち、結着樹脂、カーボンブラック、有機金属化合物及び離型剤を少なくとも含有するトナー粒子を有するトナーにおいて、

該トナー粒子の重量平均粒径が4.0乃至10.0 $\mu\text{m}$ であり、

該トナー粒子中のカーボンブラックの粒径が0.5 $\mu\text{m}$ 以下であり、

該カーボンブラックはトナー粒子中の結着樹脂100質量部に対して2乃至10質量部含有され、

誘電損率 $\epsilon''$ ／誘電率 $\epsilon'$ で示されるトナーの損失正接 $\tan\delta$ が周波数10<sup>3</sup>乃至10<sup>4</sup>Hzの範囲において、

$$\tan\delta(10^3\sim 10^4\text{Hz})\leq 0.006$$

であり、周波数 $5\times 10^4\text{Hz}$ と周波数10<sup>5</sup>Hzとの損失正接 $\tan\delta$ との比が

$$1.05\leq \tan\delta(10^5\text{Hz})/\tan\delta(5\times 10^4\text{Hz})\leq 1.80$$

であることを特徴とする黒トナーである。

#### 【0011】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明の好ましい実施の形態を挙げて本発明を更に詳細に説明する。

#### 【0012】

本発明者らが鋭意検討を行った結果、カーボンブラックを含有した黒トナーにおいて、トナー粒子から遊離するカーボンブラックをなくし、カーボンブラックの分散性を向上させることによって、苛酷な環境変化においても帯電性、転写性に優れ、常に安定した画像を供給できる黒トナーを提供できることを見出した。

#### 【0013】

まず第一に、有機金属化合物と離型剤とを含有させることによりカーボンブラックの分散性が向上することを見出した。これは詳細は定かではないが、有機金

属化合物とカーボンブラックの極性基同士が結着樹脂との親和性を高めているのではないかと考えた。また、粘性の低い離型剤がカーボンブラック粒子中の空孔に入り込み、結着樹脂との濡れ性が向上したものと考えた。

#### 【0014】

鋭意検討の結果、有機金属化合物として有機カルボン酸のアルミニウム化合物を用いた時に非常にカーボンブラックの分散が向上することを見出した。また、混練工程を有する粉碎法によりトナーを作るときは融点が高い離型剤を用いることにより分散性が向上することを見出した。

#### 【0015】

また、本発明者らは、トナー粒子中のカーボンブラックが、高度に分散されていることが重要であり、トナー粒子中のカーボンブラックの粒径が $0.5\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.45\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.4\mu\text{m}$ 以下であることが帯電安定性や転写性に関して優れていることが分かった。これはいくら平均粒径を小さくしても、十分に分散されていない比較的大きめのカーボンブラックの凝集体があればカーボンブラックの導電性による電荷漏洩が発生し、帯電安定性が悪くなる。

#### 【0016】

トナー粒子中のカーボンブラックの粒径は透過型電子顕微鏡で、トナーの断面を40,000倍の倍率で拡大写真を取り、トナー中に分散しているカーボンブラックの粒子100個を無作為に選択して直接測定し、そのデータによる分布度合いから平均粒径を求めた。

#### 【0017】

さらに、カーボンブラックの分散性の度合いを示す指標として、「カーボンブラックの特性と最適配合および利用技術（技術情報協会発行）」の241頁に示されるように、誘電損率 $\epsilon''$ と誘電率 $\epsilon'$ の比で表される損失正接 $\tan\delta$ がある。この値が小さいほど、カーボンブラックの分散性が良好であることを示している。本発明の黒トナーは周波数 $10^3\sim 10^4\text{Hz}$ における $\tan\delta$ （ $10^3\sim 10^4\text{Hz}$ ）が $0.006$ 以下、好ましくは $0.0055$ 以下である。 $0.006$ より大きい場合、カーボンブラックの分散性が不均一となるために、トナーの

帯電量分布がブロードとなり、低湿下でのチャージアップによる画像濃度薄やカブリ、また高湿下での帯電量不足によるカブリ、飛散、転写性の低下等の弊害が生じる。

#### 【0018】

さらに本発明者らは、周波数  $5 \times 10^4 \text{ Hz}$  と周波数  $10^5 \text{ Hz}$  との損失正接  $\tan \delta$  との比が

$1.05 \leq \tan \delta (10^5 \text{ Hz}) / \tan \delta (5 \times 10^4 \text{ Hz}) \leq 1.80$  であることが過酷な環境変化に対しても優れた環境追従性を示すことを見出した。この詳細については定かではないがおそらく次のようなことではないかと本発明者らは考えた。低温低湿環境下と高温高湿環境下との環境差ではトナー粒子の分子運動が異なる。そしてこの測定法による周波数の違いは分子運動の差を意味しており、分子運動の差に対しても安定した帯電性と電荷緩和性を有することが過酷な環境変化に対しても安定した帯電性、転写性を示すものであるのではないかと考えた。

#### 【0019】

周波数  $5 \times 10^4 \text{ Hz}$  の損失正接  $\tan \delta$  や周波数  $5 \times 10^4 \text{ Hz}$  と周波数  $10^5 \text{ Hz}$  との損失正接  $\tan \delta$  との比は、トナー粒子中の結着樹脂や有機金属化合物の帯電付与性とカーボンブラックの帯電緩和性のバランスによって成り立っているが、この時カーボンブラックはトナー粒子に対してムラ無く均一に分散されていなければ、上記の値を満たすことは困難である。

#### 【0020】

混練工程を有する粉碎法では、カーボンブラックの凝集力を上回るようなせん断応力を加える必要がある。

#### 【0021】

$\tan \delta (10^5 \text{ Hz}) / \tan \delta (5 \times 10^4 \text{ Hz})$  が 1.05 より小さい、あるいは 1.80 より大きいと、トナーの帯電が非常に不安定となり、環境の変化に対して極端な画像の濃度変化が起こり、良質な画像が得られなくなる。また、カブリやトナー飛散が発生する。

#### 【0022】

本発明のトナーはDSC吸熱曲線における主体極大ピーク値（main peak）の温度が60～95℃であることが好ましい。このピーク値は処理ワックスの軟化点を表しており、ピーク値が60℃未満であるとトナーの保存性が不利になってしまう。また、ピーク値が95℃超であるとトナーの低温定着性が不利になる。

#### 【0023】

本発明のトナーはTHF可溶分（樹脂成分）のGPCにより測定される分子量分布が、メインピークを分子量3,000～40,000の領域に有していることが良く、 $M_w/M_n$ が70以上であることが好ましい。メインピークを分子量3,000未満の領域に有する場合には、トナーの耐ホットオフセット性が悪化する場合があり、メインピークを分子量40,000超の領域に有する場合にはトナーの低温定着性が損なわれる場合があり、また、カラートナーで用いる場合には光沢性が悪くなるという点であり好ましくない。また、 $M_w/M_n$ が70未満である場合には広い定着温度幅を得ることが不利になる。

#### 【0024】

また、トナーの酸価は5～45mg KOH/gであることが良い。5mg KOH/g未満であると、カーボンプラックが分散しにくいためか、帯電不良や画像にムラができたり、カブリなどが発生しやすくなる。45mg KOH/gを超える場合は結着樹脂の吸湿性が高まるためにトナーの電荷緩和が強くなり、トナー飛散や転写性が若干悪くなるという点であり好ましくない。

#### 【0025】

本発明で使用するカーボンプラックは特に限定するものは無く、市販の物を用いることができるが、好ましくは一次粒径が10～60nmのものがよい。また、トナー中に含まれるカーボンプラックは着色性や分散性の点で、トナー中の樹脂成分100質量部に対して2～10質量部、好ましくは3～8質量部であるのがよい。

#### 【0026】

次に、本発明に用いられる結着樹脂について説明する。

#### 【0027】

結着樹脂としてポリエステル系の樹脂を用いる場合は、アルコールとカルボン酸、もしくはカルボン酸無水物、カルボン酸エステル等が原料モノマーとして使用できる。具体的には、例えば2価アルコール成分としては、ポリオキシプロピレン(2.2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(3.3)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシエチレン(2.0)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(2.0)-ポリオキシエチレン(2.0)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(6)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン等のビスフェノールAのアルキレンオキシド付加物、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,4-ブテンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ビスフェノールA、水素添加ビスフェノールA等が挙げられる。

#### 【0028】

3価以上のアルコール成分としては、例えばソルビトール、1,2,3,6-ヘキサンテトロール、1,4-ソルビタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、1,2,4-ブタントリオール、1,2,5-ペンタントリオール、グリセロール、2-メチルプロパントリオール、2-メチル-1,2,4-ブタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、1,3,5-トリヒドロキシメチルベンゼン等が挙げられる。

#### 【0029】

酸性分としては、フタル酸、イソフタル酸及びテレフタル酸の如き芳香族ジカルボン酸類又はその無水物；こはく酸、アジピン酸、セバシン酸及びアゼライン酸の如きアルキルジカルボン酸類又はその無水物；炭素数6～12のアルキル基で置換されたこはく酸もしくはその無水物；フマル酸、マレイン酸及びシトラコ

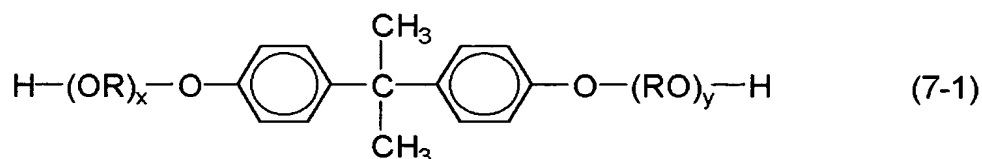
ン酸の如き不飽和ジカルボン酸類又はその無水物；が挙げられる。

### 【0030】

それらの中でも、特に、下記一般式（7-1）で代表されるビスフェノール誘導体をジオール成分とし、2価以上のカルボン酸又はその酸無水物、又はその低級アルキルエステルとからなるカルボン酸成分（例えば、フマル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸等）を酸成分として、これらを縮重合したポリエステル樹脂が、カラートナーとして、良好な帯電特性を有するので好ましい。

### 【0031】

#### 【化1】



（式中、Rはエチレン又はプロピレン基を示し、x及びyはそれぞれ1以上の正数であり、かつx+yの平均値は2～10である。）

### 【0032】

本発明のトナーに含有される結着樹脂において、「ハイブリッド樹脂成分」とは、ビニル系重合体ユニットとポリエステルユニットが化学的に結合された樹脂を意味する。具体的には、ポリエステルユニットと（メタ）アクリル酸エステルの如きカルボン酸エステル基を有するモノマーを重合したビニル系重合体ユニットとがエステル交換反応によって形成されるものであり、好ましくはビニル系重合体を幹重合体、ポリエステルユニットを枝重合体としたグラフト共重合体（あるいはブロック共重合体）を形成するものである。

### 【0033】

ビニル系樹脂を生成するためのビニル系モノマーとしては、次のようなものが挙げられる。スチレン；o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、α-メチルスチレン、p-フェニルスチレン、p-エチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、p-n-ブチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、p-n-ヘキシルスチレン、p-n-オクチルスチレン、p-n-ノニ

ルスチレン、p-n-デシルスチレン、p-n-ドデシルスチレン、p-メトキシスチレン、p-クロルスチレン、3,4-ジクロルスチレン、m-ニトロスチレン、o-ニトロスチレン、p-ニトロスチレンの如きスチレン及びその誘導体；エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレンの如きスチレン不飽和モノオレフィン類；ブタジエン、イソプレンの如き不飽和ポリエン類；塩化ビニル、塩化ビニルデン、臭化ビニル、フッ化ビニルの如きハロゲン化ビニル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ベンゾエ酸ビニルの如きビニルエステル類；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸n-オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ステアрил、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチルの如き $\alpha$ -メチレン脂肪族モノカルボン酸エステル類；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸n-オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアрил、アクリル酸2-クロルエチル、アクリル酸フェニルの如きアクリル酸エステル類；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテルの如きビニルエーテル類；ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、メチルイソプロペニルケトンの如きビニルケトン類；N-ビニルピロール、N-ビニルカルバゾール、N-ビニルインドール、N-ビニルピロリドンの如きN-ビニル化合物；ビニルナフタリン類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミドの如きアクリル酸もしくはメタクリル酸誘導体等が挙げられる。

#### 【0034】

さらに、マレイン酸、シトラコン酸、イタコン酸、アルケニルコハク酸、フマル酸、メサコン酸の如き不飽和二塩基酸；マレイン酸無水物、シトラコン酸無水物、イタコン酸無水物、アルケニルコハク酸無水物の如き不飽和二塩基酸無水物；マレイン酸メチルハーフエステル、マレイン酸エチルハーフエステル、マレイン酸ブチルハーフエステル、シトラコン酸メチルハーフエステル、シトラコン酸エチルハーフエステル、シトラコン酸ブチルハーフエステル、イタコン酸メチル

ハーフエステル、アルケニルコハク酸メチルハーフエステル、フマル酸メチルハーフエステル、メサコン酸メチルハーフエステルの如き不飽和二塩基酸のハーフエステル；ジメチルマレイン酸、ジメチルフマル酸の如き不飽和二塩基酸エステル；アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、ケイヒ酸の如き  $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和酸；クロトン酸無水物、ケイヒ酸無水物の如き  $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和酸無水物、該  $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和酸と低級脂肪酸との無水物；アルケニルマロン酸、アルケニルグルタル酸、アルケニルアジピン酸、これらの酸無水物及びこれらのモノエステルの如きカルボキシル基を有するモノマーが挙げられる。

#### 【0035】

さらに、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレートなどのアクリル酸またはメタクリル酸エステル類；4-(1-ヒドロキシ-1-メチルブチル)スチレン、4-(1-ヒドロキシ-1-メチルヘキシル)スチレンの如きヒドロキシ基を有するモノマーが挙げられる。

#### 【0036】

本発明のトナーにおいて、結着樹脂のビニル系重合体ユニットは、ビニル基を2個以上有する架橋剤で架橋された架橋構造を有していてもよいが、この場合に用いられる架橋剤は、芳香族ジビニル化合物として例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレンが挙げられ；アルキル鎖で結ばれたジアクリレート化合物類として例えば、エチレングリコールジアクリレート、1,3-ブチレングリコールジアクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、1,5-ペンタンジオールジアクリレート、1,6-ヘキサジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート及び以上の化合物のアクリレートをメタクリレートに代えたものが挙げられ；エーテル結合を含むアルキル鎖で結ばれたジアクリレート化合物類としては、例えば、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコール#400ジアクリレート、ポリエチレングリコール#600ジアクリレート、ジプロピレングリコールジアクリレート及び以上の化合物のアクリレートをメタクリレートに代えたものが挙げられ；芳香族基及びエーテ



ル結合を含む鎖で結ばれたジアクリレート化合物類として例えば、ポリオキシエチレン(2)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンジアクリレート、ポリオキシエチレン(4)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンジアクリレート及び以上の化合物のアクリレートをメタクリレートに代えたものが挙げられる。

#### 【0037】

多官能の架橋剤としては、ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、オリゴエステルアクリレート及び以上の化合物のアクリレートをメタクリレートに代えたもの；トリアリルシアヌレート、トリアリルトリメリテートが挙げられる。

#### 【0038】

本発明ではビニル系共重合体成分及び／又はポリエステル樹脂成分中に、両樹脂成分と反応し得るモノマー成分を含むことが好ましい。ポリエステル樹脂成分を構成するモノマーのうちビニル系共重合体と反応し得るものとしては、例えば、フタル酸、マレイン酸、シトラコン酸、イタコン酸の如き不飽和ジカルボン酸又はその無水物などが挙げられる。ビニル系共重合体成分を構成するモノマーのうちポリエステル樹脂成分と反応し得るものとしては、カルボキシル基又はヒドロキシ基を有するものや、アクリル酸もしくはメタクリル酸エステル類が挙げられる。

#### 【0039】

ビニル系樹脂とポリエステル樹脂の反応生成物を得る方法としては、先に挙げたビニル系樹脂及びポリエステル樹脂のそれぞれと反応しうるモノマー成分を含むポリマーが存在しているところで、どちらか一方もしくは両方の樹脂の重合反応をさせることにより得る方法が好ましい。

#### 【0040】

本発明のビニル系共重合体を製造する場合に用いられる重合開始剤としては、例えば、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(-2, 4-

ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(-2メチルブチロニトリル)、ジメチル-2, 2'-アゾビスイソブチレート、1, 1'-アゾビス(1-シクロヘキサンカルボニトリル)、2-(カーバモイルアゾ)-イソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2, 4, 4-トリメチルペンタン)、2-フェニルアゾ-2, 4-ジメチル-4-メトキシバレロニトリル、2, 2'-アゾビス(2-メチルプロパン)、メチルエチルケトンパーオキサイド、アセチルアセトンパーオキサイド、シクロヘキサノンパーオキサイドの如きケトンパーオキサイド類、2, 2'-ビス(t-ブチルパーオキシ)ブタン、t-ブチルハイドロパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルハイドロパーオキサイド、ジ-t-ブチルパーオキサイド、t-ブチルクミルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス(t-ブチルパーオキシイソプロピル)ベンゼン、イソブチルパーオキサイド、オクタノイルパーオキサイド、デカノイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、m-トリオイルパーオキサイド、ジ-イソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジ-n-プロピルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エトキシエチルパーオキシカーボネート、ジ-メトキシイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ(3-メチル-3-メトキシブチル)パーオキシカーボネート、アセチルシクロヘキシルスルホニルパーオキサイド、t-ブチルパーオキシアセテート、t-ブチルパーオキシイソブチレート、t-ブチルパーオキシネオデカノエイト、t-ブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエイト、t-ブチルパーオキシラウレート、t-ブチルパーオキシベンゾエイト、t-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、ジ-t-ブチルパーオキシイソフタレート、t-ブチルパーオキシアリルカーボネート、t-アミルパーオキシ2-エチルヘキサノエイト、ジ-t-ブチルパーオキシヘキサハイドロテレフタレート、ジ-t-ブチルパーオキシアゼレートがあげられる。

#### 【0041】

本発明のトナーに用いられるハイブリッド樹脂を調製できる製造方法としては、例えば、以下の(1)～(6)に示す製造方法を挙げることができる。

**【0042】**

(1) ビニル系樹脂、ポリエステル樹脂及びハイブリッド樹脂成分をそれぞれ製造後にブレンドする方法であり、ブレンドは有機溶剤（例えば、キシレン）に溶解・膨潤した後に有機溶剤を留去して製造される。尚、ハイブリッド樹脂成分は、ビニル系重合体とポリエステル樹脂を別々に製造後、少量の有機溶剤に溶解・膨潤させ、エステル化触媒及びアルコールを添加し、加熱することによりエステル交換反応を行なって合成されるエステル化合物を用いることができる。

**【0043】**

(2) ビニル系重合体ユニット製造後に、この存在下にポリエステルユニット及びハイブリッド樹脂成分を製造する方法である。ハイブリッド樹脂成分は、ビニル系重合体ユニット（必要に応じてビニル系モノマーも添加できる）とポリエステルモノマー（アルコール、カルボン酸）及び／またはポリエステルとの反応により製造される。この場合も適宜、有機溶剤を使用することができる。

**【0044】**

(3) ポリエステルユニット製造後に、この存在下にビニル系重合体ユニット及びハイブリッド樹脂成分を製造する方法である。ハイブリッド樹脂成分は、ポリエステルユニット（必要に応じてポリエステルモノマーも添加できる）とビニル系モノマー及び／またはビニル系重合体ユニットとの反応により製造される。

**【0045】**

(4) ビニル系重合体ユニット及びポリエステルユニット製造後に、これらの重合体ユニット存在下にビニル系モノマー及び／またはポリエステルモノマー（アルコール、カルボン酸）を添加することによりハイブリッド樹脂成分を製造される。この場合も適宜、有機溶剤を使用することができる。

**【0046】**

(5) ハイブリッド樹脂成分を製造後、ビニル系モノマー及び／またはポリエステルモノマー（アルコール、カルボン酸）を添加して付加重合及び／又は縮重合反応を行うことによりビニル系重合体ユニット及びポリエステルユニットが製造される。この場合、ハイブリッド樹脂成分は、上記（2）乃至（4）の製造方

法により製造されるものを使用することもでき、必要に応じて公知の製造方法により製造されたものを使用することもできる。さらに、適宜、有機溶剤を使用することができる。

#### 【0047】

(6) ビニル系モノマー及びポリエステルモノマー（アルコール、カルボン酸等）を混合して付加重合及び縮重合反応を連続して行うことによりビニル系重合体ユニット、ポリエステルユニット及びハイブリッド樹脂成分が製造される。さらに、適宜、有機溶剤を使用することができる。

#### 【0048】

上記（1）乃至（5）の製造方法において、ビニル系重合体ユニット及び／またはポリエステルユニットは複数の異なる分子量、架橋度を有する重合体ユニットを使用することができる。

#### 【0049】

本発明のトナーに含有される結着樹脂は、上記ポリエステルとビニル系共重合体との混合物を使用しても良い。

#### 【0050】

本発明のトナーに含有される結着樹脂は、上記ハイブリッド樹脂とビニル系共重合体との混合物を使用しても良い。

#### 【0051】

本発明のトナーに含有される結着樹脂は、上記ポリエステル樹脂と上記ハイブリッド樹脂に加えてビニル系共重合体の混合物を使用しても良い。

#### 【0052】

本発明に用いられるカーボンブラックは、好ましくは平均一次粒子径が13～55 nm、pHが7以上、DBP吸油量が20～100 ml / 100 gである。

#### 【0053】

上記の如く、本発明のカーボンブラックは、平均一次粒子径が13～55 nmであることが好ましい。より好ましくは25～50 nmである。平均一次粒子径が13 nmより小さいと、均一な分散が困難であり、且つ、カーボンブラックのトナー表面への遊離が発生しやすくなる。逆にカーボンブラックの平均一次粒子

径が55nmより大きい場合には、良好に分散しても着色力が不足し、着色力を上げるために多量に使用すると、トナーの帯電量が低下してしまう。

#### 【0054】

本発明のカーボンブラックは、DBP吸油量が20～100ml/100gであることが好ましく、より好ましくは30～60ml/100gである。吸油量が100ml/100gを超えると、カーボンブラックがトナー表面に存在しやすくなり、特に、高湿下でのトナーの転写性及び着色力の向上が困難になる。一方、吸油量が20ml/100g未満の場合には、トナー粒子中のカーボンブラックの分散性が充分ではなく、着色力の低下やトナーの帯電量の低下が生じやすくなる。

#### 【0055】

本発明で使用される離型剤は定着画像と定着ローラーとの離型性を良くする為に用いられるが、炭化水素系ワックス、例えば低分子量ポリエチレン、マイクロクリスタリンワックス、カルナバワックス、サゾールワックス、パラフィンワックス、エステルワックス、アルコール変性ワックス、ウレタン変性ワックス等のワックス状物質やポリオレフィン等、特に限定無く使用できる。好ましくは融点が60～95℃の低融点ワックスがカーボンブラックの分散性を向上させるためにも好ましい。

#### 【0056】

そのなかでもスチレンユニットを有する低融点の炭化水素系ワックスがカーボンブラックの分散性を最も向上させるために好ましい。これについての詳細は定かではないがおそらく炭化水素系ワックスに有するスチレンユニットがカーボンブラックだけでなく結着樹脂との相溶性を高めているため、結着樹脂、カーボンブラック、離型剤がトナー粒子中で高度に分散されているためであると思われる。

#### 【0057】

本発明で使用される離型剤はトナー100質量部に対して1～20質量部、さらに好ましくは2～15質量部含有されていることが定着性と現像性を両立させる上で好ましい。

**【0058】**

本発明のトナーは、トナーに電荷を保有せしめるために有機金属化合物を用いる。負帯電性のものであれば特に限定はされないが、好ましくは有機カルボン酸のアルミニウム化合物、さらに好ましくは芳香族オキシカルボン酸のアルミニウム化合物が使用できる。

**【0059】**

本発明で使用される有機金属化合物はトナー 100 質量部に対して 0.1～7 質量部、より好ましくは 0.2～6 質量部含有されていることがカーボンブラックの分散性の向上や現像性、環境による帯電の安定性を満足させる上で好ましい。

**【0060】**

芳香族オキシカルボン酸のアルミニウム化合物は、混練工程を有する粉碎法においては荷電制御剤としてだけではなく混練時に結着樹脂を架橋させる効果もある。そのため、混練時のせん断応力を強くしてもトナーの保存性や定着性を悪くなくにいく。

**【0061】**

本発明のトナー粒子には、流動性向上剤が外添されていることが画質向上のために好ましい。

**【0062】**

流動性向上剤としては、ケイ酸微粉体、酸化チタン、酸化アルミニウム等の無機微粉体が好ましいが、シランカップリング剤、シリコンオイル又はそれらの混合物の如き疎水化剤で疎水化されていることがより好ましい。

**【0063】**

流動性向上剤は、通常、トナー粒子 100 質量部に対して 0.5～5 質量部使用される。

**【0064】**

トナー粒子がフルカラー画像形成用の黒トナー粒子である場合は、流動性向上剤として、酸化チタン微粒子を使用することが好ましい。トナー粒子と流動性向上剤との混合は、ヘンシェルミキサーの如き混合機を用いるのが良い。

**【0065】**

本発明のトナーを二成分系現像剤に用いる場合は、トナーは磁性キャリアと混合して使用される。磁性キャリアとしては、例えば表面酸化又は未酸化の鉄、ニッケル、銅、亜鉛、コバルト、マンガン、クロム、希土類の如き金属粒子、それらの合金粒子、酸化物粒子及びフェライト等が使用できる。

**【0066】**

上記磁性キャリア粒子の表面を樹脂で被覆した被覆キャリアは、現像スリーブに交流バイアスを印加する現像法において特に好ましい。被覆方法としては、樹脂の如き被覆材を溶剤中に溶解もしくは懸濁せしめて調製した塗布液を磁性キャリアコア粒子表面に付着せしめる方法、磁性キャリアコア粒子と被覆材とを粉体で混合する方法等、従来公知の方法が適用できる。

**【0067】**

磁性キャリアコア粒子表面への被覆材料としては、シリコン樹脂、ポリエステル樹脂、スチレン系樹脂、アクリル系樹脂、ポリアミド、ポリビニルブチラール、アミノアクリレート樹脂が挙げられる。これらは、単独或いは複数で用いる。

**【0068】**

本発明のトナーと磁性キャリアとを混合して二成分系現像剤を調製する場合、その混合比率は現像剤中のトナー濃度として、2～15質量%、好ましくは4～13質量%にすると通常良好な結果が得られる。トナー濃度が2質量%未満では画像濃度が低下しやすく、15質量%を超えるとカブリや機内飛散が発生しやすい。

**【0069】**

＜トナーの重量平均粒径の測定＞

トナーの重量平均粒径はコールターマルチサイザー II（コールター社製）を用い、個数分布、体積分布を出力するインターフェース（日科機製）及びPC9801パーソナルコンピュータ（NEC製）を接続して測定を行った。電解液は1級塩化ナトリウムを用いて1%NaCl水溶液を調製する。例えば、ISO-TON R-II（コールターサイエンティフィックジャパン社製）が使用でき

る。測定法としては、前記電解水溶液 100～150 ml 中に分散剤として界面活性剤、好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸塩を 0.1～5 ml 加え、更に測定試料を 2～20 mg 加える。試料を懸濁した電解液は、超音波分散器で約 1～3 分間分散処理を行い、前記コールターマルチサイザーによりアパーチャーとして 100  $\mu$ m アパーチャーを用いて、2  $\mu$ m 以上のトナーの体積、個数を測定して体積分布と個数分布を算出した。これらの値を用いて、重量基準（各チャンネルの代表値をチャンネル毎の代表値とする）の重量平均粒径を求めた。

#### 【0070】

＜トナーの誘電率および誘電正接の測定方法＞

4284A プレシジョン LCR メーター（ヒューレット・パッカード社製）を用いて、1 KHz 及び 1 MHz の周波数で校正する。

#### 【0071】

トナー 0.5～0.7 g を秤量し、34300 kPa（350 kgf/cm<sup>2</sup>）の荷重を 2 分間かけて、直径 25 mm、厚さ 1 mm 以下（好ましくは、0.5～0.9 mm）の円盤状に成型し測定試料とする。この測定試料を直径 25 mm の誘電率測定治具（電極）を装着した ARES（レオメトリック・サイエンティフィック・エフ・イー社製）に装着し、固定する。その後、0.98 N（100 g）の荷重をかけた状態で常温（23℃）で測定する。

#### 【0072】

10<sup>3</sup>～10<sup>4</sup> Hz の範囲における  $\tan \delta$  の値は、10<sup>3</sup>、 $5 \times 10^3$  及び 10<sup>4</sup> の 3 点をそれぞれ 3 回測定し、平均値を算出した。

#### 【0073】

周波数  $5 \times 10^4$  Hz と周波数 10<sup>5</sup> Hz との損失正接  $\tan \delta$  との比  $\tan \delta$ （10<sup>5</sup> Hz）／ $\tan \delta$ （ $5 \times 10^4$  Hz）はそれぞれ  $\tan \delta$ （10<sup>5</sup> Hz）と  $\tan \delta$ （ $5 \times 10^4$  Hz）を 3 回測定し、それぞれの平均値から比を算出した。

#### 【0074】

＜酸価の測定方法＞

試料 2～10 g を 200～300 ml の三角フラスコに秤量し、メタノール：



トルエン＝30：70の混合溶媒約50ml加えて樹脂を溶解する。溶解性が悪いようであれば少量のアセトンを加えても良い。0.1%のブロムチモールブルーとフェノールレッドの混合指示薬を用い、あらかじめ標定されたN/10水酸化カリウム～アルコール溶液で滴定し、アルコールカリウム液の消費量から次の計算式（III）で酸価を求める。

$$\text{酸価} = \text{KOH (ml 数)} \times N \times 56.1 / \text{試料質量} \quad \dots\dots (III)$$

（ただしNはN/10 KOHのファクター）

#### 【0075】

トナー中に磁性粉が含有する場合には、磁性体を酸で溶出させた残分を試料として測定する。

#### 【0076】

＜トナーのDSC吸熱曲線の最大ピーク温度＞

示差走査熱量計（DSC測定装置）、DSC-7（パーキンエルマー社製）を用いて以下のようにして測定する。

#### 【0077】

測定試料は2～10mg、好ましくは5mgを精密に秤量する。これをアルミパン中に入れ、リファレンスとして空のアルミパンを用い、測定温度範囲30～200℃の間で、昇温速度10℃/minで常温常湿下で測定を行う。この昇温過程で、温度30～200℃の範囲におけるDSC曲線のメインピークの吸熱ピークが得られる。

#### 【0078】

＜GPC測定＞

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）によるクロマトグラムの分子量は次の条件で測定される。

#### 【0079】

40℃のヒートチャンバー中でカラムを安定化させ、この温度におけるカラムに溶媒としてテトラヒドロフラン（THF）を毎分1mlの流速で流し、試料濃度として0.05～0.6質量%に調整した樹脂のTHF試料溶液を約50～200μl注入して測定する。試料の分子量測定にあたっては、試料の有する分子

量分布を数種の単分散ポリスチレン標準試料により作成された検量線の対数値とカウント数（リテンションタイム）との関係から算出する。検量線作成用の標準ポリスチレン試料としては、例えば東ソー社製或いはPressure Chemical Co. 製の分子量が $6 \times 10^2$ 、 $2.1 \times 10^3$ 、 $4 \times 10^3$ 、 $1.75 \times 10^4$ 、 $5.1 \times 10^4$ 、 $1.1 \times 10^5$ 、 $3.9 \times 10^5$ 、 $8.6 \times 10^5$ 、 $2 \times 10^6$ 、 $4.48 \times 10^6$ のものを、少なくとも10点程度の標準ポリスチレン試料を用いるのが適当である。検出器にはRI（屈折率）検出器を用いる。

#### 【0080】

カラムとしては、 $10^3 \sim 2 \times 10^6$ の分子量領域を的確に測定するために、市販のポリスチレンゲルカラムを複数本組み合わせるのが良く、例えば昭和電工社製のshodex GPC KF-801, 802, 803, 804, 805, 806, 807の組み合わせや、Waters社製の $\mu$ -styragel 500、103、104、105の組み合わせを挙げることができる。

#### 【0081】

##### 【実施例】

以下、本発明の具体的実施例について説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

#### 【0082】

##### （ハイブリッド樹脂製造例）

ビニル系共重合体として、スチレン2.0mol、2-エチルヘキシルアクリレート0.21mol、フマル酸0.16mol、 $\alpha$ -メチルスチレンの2量体0.03mol、ジクミルパーオキサイド0.05molを滴下ロートに入れる。また、ポリオキシプロピレン（2.2）-2，2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン7.0mol、ポリオキシエチレン（2.2）-2，2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン3.0mol、テレフタル酸3.0mol、無水トリメリット酸2.0mol、フマル酸5.0mol及び酸化ジブチル錫0.2gをガラス製4リットルの4つ口フラスコに入れ、温度計、攪拌棒、コンデンサー、及び窒素導入管を取りつけマントルヒーター内においた。次にフラスコ

内を窒素ガスで置換した後、攪拌しながら徐々に昇温し、140℃の温度で攪拌しつつ、先の滴下ロートよりビニル系樹脂の単量体、架橋剤及び重合開始剤を4時間かけて滴下した。次いで200℃に昇温を行い、4時間反応せしめてハイブリッド樹脂を得た。GPCによる分子量測定の結果を表1に示す。

### 【0083】

(ポリエステル樹脂製造例)

ポリオキシプロピレン(2.2)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン3.5mol、ポリオキシエチレン(2.2)-2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン1.5mol、テレフタル酸1.5mol、無水トリメリット酸1.0mol、フマル酸2.5mol及び酸化ジブチル錫0.1gをガラス製4リットルの4口フラスコに入れ、温度計、攪拌棒、コンデンサー、及び窒素導入管を取りつけマントルヒーター内においた。窒素雰囲気下で、220℃で5時間反応させ、ポリエステル樹脂を得た。GPCによる分子量測定の結果を表1に示す。

### 【0084】

(ビニル系樹脂の製造例)

ビニル系共重合体として、スチレン2.0mol、2-エチルヘキシルアクリレート0.21mol、ジクミルパーオキサイド0.07mol、酸化ジブチル錫3.0gを滴下ロートに入れる温度計、ステンレス製攪拌棒、流下式コンデンサー及び窒素導入管を装備した3リットルの4口フラスコに入れ、マントルヒーター中で、窒素雰囲気にて220℃の温度で攪拌しつつ反応させ、ビニル系樹脂を得た。GPCによる分子量測定の結果を表1に示す。

### 【0085】

以下の方法でトナー分級品1～8を調製した。

### 【0086】

#### トナー製造例1

(第一工程)

- ・ スチレングラフトパラフィンワックス
- ・ カーボンブラック

6 質量部

5 質量部

上記の原材料をまずニーダー型ミキサーに仕込み、混合しながら非加圧下で昇温させる。材料自体の温度を 1 0 0 ℃で 3 0 分間加熱溶融混練させ、第一の工程を終了した後、冷却、簡便に粉碎して混練物を得た。

#### 【 0 0 8 7 】

(第二の混練工程)

- ・ 上記第一工程の混練物 1 1 質量部
- ・ ハイブリッド樹脂 2 0 質量部

上記の原材料をまずニーダー型ミキサーに仕込み、混合しながら非加圧下で昇温させる。材料自体の温度を 1 1 0 ℃で 1 5 分間加熱溶融混練させ、第二の工程を終了した後、冷却、粉碎して混練物を得た。

#### 【 0 0 8 8 】

(第三の混練工程)

- ・ 上記第二工程の混練物 3 1 質量部
- ・ ジーターシャリブチルサリチル酸のアルミニウム化合物 (荷電制御剤)  
2 . 5 質量部

上記の原材料をまずニーダー型ミキサーに仕込み、混合しながら非加圧下で昇温させる。材料自体の温度を 1 1 0 ℃で 3 0 分間加熱溶融混練させ、第三の工程を終了した後、冷却、粉碎して混練物を得た。

#### 【 0 0 8 9 】

(第四の混練工程)

- ・ 上記第三工程の混練物 3 3 . 5 質量部
- ・ ハイブリッド樹脂 8 0 質量部

上記の処方ですら十分にヘンシェルミキサーにより予備混合を行い、二軸押し混練機で材料温度を 1 3 0 ℃で溶融混練し、冷却後ハンマーミルを用いて約 1 ~ 2 mm程度に粗粉碎し、次いでエアージェット方式による微粉碎機で 2 0 μ m以下の粒径に微粉碎した。さらに得られた微粉碎物を分級して、粒度分布における重量平均径が 7 . 0 μ mになるように選択して分級品を得た。

#### 【 0 0 9 0 】

トナー製造例 2

- ・ トナー製造例 1 の第三工程で得られた混練物 33.5 質量部
- ・ ハイブリッド樹脂 40 質量部
- ・ ポリエステル樹脂 40 質量部

上記の処方です十分にヘンシェルミキサーにより予備混合を行い、二軸押し混練機で材料温度を 130℃で熔融混練し、冷却後ハンマーミルを用いて約 1～2 mm 程度に粗粉碎し、次いでエアージェット方式による微粉碎機で 20 μm 以下の粒径に微粉碎した。さらに得られた微粉碎物を分級して、粒度分布における重量平均径が 7.0 μm になるように選択して分級品を得た。

#### 【0091】

##### トナー製造例 3

(第二の混練工程)

- ・ トナー製造例 1 の第一工程で得られた混練物 11 質量部
- ・ ポリエステル樹脂 30 質量部

上記の原材料をまずニーダー型ミキサーに仕込み、混合しながら非加圧下で昇温させる。材料自体の温度を 110℃で 15 分間加熱熔融混練させ、第二の工程を終了した後、冷却、粉碎して混練物を得た。

#### 【0092】

(第三の混練工程)

- ・ 上記第二工程の混練物 41 質量部
- ・ ジーターシャリブチルサリチル酸のアルミニウム化合物 (荷電制御剤) 2.5 質量部

上記の原材料をまずニーダー型ミキサーに仕込み、混合しながら非加圧下で昇温させる。材料自体の温度を 110℃で 30 分間加熱熔融混練させ、第三の工程を終了した後、冷却、粉碎して混練物を得た。

#### 【0093】

(第四の混練工程)

- ・ 上記第三工程の混練物 43.5 質量部
- ・ ハイブリッド樹脂 70 質量部

上記の処方です十分にヘンシェルミキサーにより予備混合を行い、二軸押し混

練機で材料温度を 130℃で熔融混練し、冷却後ハンマーミルを用いて約 1～2 mm程度に粗粉碎し、次いでエアージェット方式による微粉碎機で 20 μm以下の粒径に微粉碎した。さらに得られた微粉碎物を分級して、粒度分布における重量平均径が 7.0 μmになるように選択して分級品を得た。

#### 【0094】

##### トナー製造例 4

###### (第一工程)

- ・ ノルマルパラフィンワックス 6 質量部
- ・ カーボンブラック 5 質量部

上記の原材料をまずニーダー型ミキサーに仕込み、混合しながら非加圧下で昇温させる。材料自体の温度を 100℃で 30 分間加熱熔融混練させ、第一の工程を終了した後、冷却、簡便に粉碎して混練物を得た。

#### 【0095】

###### (第二の混練工程)

- ・ 上記第一工程の混練物 11 質量部
- ・ ビニル系樹脂 20 質量部
- ・ ジーターシャリブチルサリチル酸のアルミニウム化合物（荷電制御剤）  
2.5 質量部

上記の原材料をまずニーダー型ミキサーに仕込み、混合しながら非加圧下で昇温させる。材料自体の温度を 110℃で 30 分間加熱熔融混練させ、第三の工程を終了した後、冷却、粉碎して混練物を得た。

#### 【0096】

###### (第三の混練工程)

- ・ 上記第三工程の混練物 33.5 質量部
- ・ ビニル系樹脂 80 質量部

上記の処方ですら十分にヘンシェルミキサーにより予備混合を行い、二軸押出し混練機で材料温度を 130℃で熔融混練し、冷却後ハンマーミルを用いて約 1～2 mm程度に粗粉碎し、次いでエアージェット方式による微粉碎機で 20 μm以下の粒径に微粉碎した。さらに得られた微粉碎物を分級して、粒度分布における重

量平均径が $7.0\mu\text{m}$ になるように選択して分級品を得た。

【0097】

トナー製造例 5

- ・ハイブリッド樹脂 100 質量部
- ・エステルワックス 6 質量部
- ・カーボンブラック 5 質量部
- ・ジーターシャリブチルサリチル酸のアルミニウム化合物（荷電制御剤）

2.5 質量部

上記の処方ですら十分にヘンシェルミキサーにより予備混合を行い、二軸押出し混練機で材料温度を $130^{\circ}\text{C}$ で熔融混練し、冷却後ハンマーミルを用いて約 $1\sim 2\text{mm}$ 程度に粗粉碎した。さらに上記混練物を二軸押出し混練機で材料温度を $130^{\circ}\text{C}$ で熔融混練して2回混練工程を行い、次いでエアージェット方式による微粉碎機で $20\mu\text{m}$ 以下の粒径に微粉碎した。得られた微粉碎物を分級して、粒度分布における重量平均径が $7.0\mu\text{m}$ になるように選択して分級品を得た。

【0098】

トナー製造例 6

- ・ハイブリッド樹脂 100 質量部
- ・ポリエチレンワックス 6 質量部
- ・カーボンブラック 5 質量部
- ・ジーターシャリブチルサリチル酸のアルミニウム化合物（荷電制御剤）

2.5 質量部

上記の処方ですら十分にヘンシェルミキサーにより予備混合を行い、二軸押出し混練機で材料温度を $130^{\circ}\text{C}$ で熔融混練し、冷却後ハンマーミルを用いて約 $1\sim 2\text{mm}$ 程度に粗粉碎し、次いでエアージェット方式による微粉碎機で $20\mu\text{m}$ 以下の粒径に微粉碎した。さらに得られた微粉碎物を分級して、粒度分布における重量平均径が $7.0\mu\text{m}$ になるように選択して分級品を得た。

【0099】

トナー製造例 7

- ・ビニル系樹脂 100 質量部

- ・カーボンブラック 3 質量部
- ・ポリエチレンワックス 6 質量部

上記の処方ですら十分にヘンシェルミキサーにより予備混合を行い、二軸押出し混練機で材料温度を 130℃で熔融混練し、冷却後ハンマーミルを用いて約 1～2 mm 程度に粗粉碎し、次いでエアージェット方式による微粉碎機で 20 μm 以下の粒径に微粉碎した。さらに得られた微粉碎物を分級して、粒度分布における重量平均径が 7.0 μm になるように選択して分級品を得た。

#### 【0100】

##### トナー製造例 8

- ・ポリエステル樹脂 100 質量部
- ・ポリエチレンワックス 6 質量部
- ・カーボンブラック 11 質量部
- ・ベンジル酸ホウ素化合物（荷電制御剤） 8 質量部

上記の処方ですら十分にヘンシェルミキサーにより予備混合を行い、二軸押出し混練機で材料温度を 130℃で熔融混練し、冷却後ハンマーミルを用いて約 1～2 mm 程度に粗粉碎し、次いでエアージェット方式による微粉碎機で 20 μm 以下の粒径に微粉碎した。さらに得られた微粉碎物を分級して、粒度分布における重量平均径が 7.0 μm になるように選択して分級品を得た。

#### 【0101】

上記トナー分級品 1～8 の 100 質量部に対して、 $n-C_4H_9Si(OCH_3)_3$  で処理した疎水性酸化チタン（BET 110 m<sup>2</sup>/g）1.0 質量部をヘンシェルミキサーで外添してトナー 1～8 とした。さらにトナーと、シリコーン樹脂で表面被覆した磁性フェライトキャリア粒子（平均粒径 50 μm）とを、トナー濃度が 6 質量% になるように混合し、二成分系現像剤 1～8 とした。

#### 【0102】

各トナーの材料の組成を表 2、各トナーの酸価、DSC 吸熱曲線の最大ピーク温度、および、トナーの THF 可溶分の GPC による分子量分布を表 3、各トナーの粒子中のカーボンブラックの粒径、周波数 10<sup>3</sup>～10<sup>4</sup> Hz の範囲の誘電正接  $\tan \delta$ （10<sup>3</sup>～10<sup>4</sup> Hz）の極大値、及び周波数 5×10<sup>4</sup> Hz と周波数



10<sup>5</sup>Hz との損失正接  $\tan \delta$  の値とその比を表 4 に示す。

#### 【0103】

##### [実施例 1]

以下のようにしてトナー 1 及び現像剤 1 の評価を行った。

#### 【0104】

市販の普通紙フルカラー複写機 (CLC900) を用い、画像面積比率 25% のオリジナル原稿を用いて、連続複写耐久試験を行った。

#### 【0105】

耐久トリボは耐久前と耐久後の現像剤をサンプリングし、図 1 の装置を用いて測定した。

#### 【0106】

底に 500 メッシュのスクリーン 73 のある金属製の測定容器 72 に摩擦帯電量を測定しようとする現像剤を約 0.5 g を入れ金属製のフタ 74 をする。このときの測定容器 72 全体の質量を秤り  $W_1$  (g) とする。次に、吸引機 71 (測定容器 72 と接する部分は少なくとも絶縁体) において、吸引口 77 から吸引し風量調節弁 76 を調整して真空計 75 の圧力を 250 mmAq とする。この状態で充分、好ましくは 2 分間吸引を行いトナーを吸引除去する。

#### 【0107】

このときの電位計 79 の電位を  $V$  (ボルト) とする。ここで 78 はコンデンサーであり容量を  $C$  ( $\mu F$ ) とする。吸引後の測定容器全体の質量を秤り  $W_2$  (g) とする。このトナーの摩擦帯電量 ( $mC/k g$ ) は下記式の如く計算される。

#### 【0108】

##### 【数 1】

$$\text{トナー (又は外添剤) の摩擦帯電量 (mC/k g)} = \frac{C \times V}{W_1 - W_2}$$

#### 【0109】

転写性は、耐久前後の画像を現像、転写し、感光体上の転写前のトナー量 (単位面積あたり) と、転写材上のトナー量 (単位面積あたり) をそれぞれ測定し、下式により求めた。

$$\text{転写率 (\%)} = (\text{転写材上のトナー量}) / (\text{感光体上の転写前のトナー量}) \\ \times 100$$

**【0 1 1 0】**

耐久後の画像濃度は耐久初期と耐久後の濃度の変化を評価の基準とした。画像濃度は、マクベス社製のマクベス濃度計にてオリジナル画像のベタ部（初期画像濃度＝1.5）を5回平均し、画像濃度の変化値を見た。

**【0 1 1 1】**

カブリは白地部分の白色度をリフレクトメーター（東京電色社製）により測定し、その白色度と転写紙の白色度の差からカブリ濃度（%）を算出し、評価した。評価基準は次の通りである。

- A：非常に良好（1.0%未満）
- B：良好（1.0%～2.0%）
- C：普通（2.0%～3.0%）
- D：悪い（3.0%以上）

**【0 1 1 2】**

耐久試験を行う環境は以下のようにして行った。

**【0 1 1 3】****（1）3環境での評価**

常温常湿（23℃、60%）、低温低湿（16℃、10%）、高温高湿（30℃、80%）の各環境下で現像剤及びトナーをセットした複写機本体を1昼夜放置し、20,000枚の耐久試験を行った。

**【0 1 1 4】****（2）環境変化に対する追従性の評価**

低温低湿（16℃、10%）環境下で現像剤及びトナーをセットした複写機本体を1昼夜放置し、その後高温高湿（30℃、80%）環境下に複写機本体を移動した。高温高湿環境で1時間放置後、1,000枚の耐久試験を行った。

**【0 1 1 5】**

同様にして高温高湿環境下から低温低湿環境下へ変化させた時の耐久試験も行った。

## 【0 1 1 6】

3 環境での耐久試験の結果、2 0 0 0 0 枚後の耐久試験において、トリボは安定し、転写生に優れ、画像濃度の低下もおきにくく、カブリも発生しなかった。

## 【0 1 1 7】

また、環境変化に対する追従性にも非常に優れており、1, 0 0 0 枚の耐久でも耐久トリボや画像濃度は安定していた。また転写性やカブリも良好であった。結果を表 5 ～ 9 に示す。

## 【0 1 1 8】

## [実施例 2 ～ 5]

実施例 1 と同様にしてトナー 2 ～ 5 及び現像剤 2 ～ 5 の評価を行った。

## 【0 1 1 9】

実施例 2 ～ 5 も実施例 1 と同様に、3 環境での耐久試験の結果、2 0 0 0 0 枚後の耐久試験において、トリボは安定し、転写生に優れ、画像濃度の低下もおきにくく、カブリも発生しなかった。

## 【0 1 2 0】

また、環境変化に対する追従性にも良く、1, 0 0 0 枚の耐久でも耐久トリボや画像濃度は安定していた。また転写性やカブリも良好であった。結果を表 5 ～ 9 に示す。

## 【0 1 2 1】

## [比較例 1]

実施例 1 と同様にしてトナー 6 及び現像剤 6 の評価を行った。

## 【0 1 2 2】

比較例 1 ではトナー中のカーボンの粒径が大きいため、各環境での帯電安定性や転写性が悪くなった。また、カブリも発生した。

## 【0 1 2 3】

また、環境追従性も悪くなり、1, 0 0 0 枚の耐久試験でも画像濃度が大きく変わり、安定した画像を得られなかった。結果を表 5 ～ 9 に示す。

## 【0 1 2 4】

## [比較例 2]

実施例 1 と同様にしてトナー 7 及び現像剤 7 の評価を行った。

#### 【0125】

比較例 2 では電荷を調整するための有機金属化合物が添加されていないためか、特に高温高湿環境下での帯電と転写率の低下が目立ち、カブリも若干悪くなった。

#### 【0126】

また、環境の変化によって画像濃度が大きく変わり、特に低温低湿環境から高温高湿環境に変化した時の帯電の低下による転写性の悪化が目立った。結果を表 5 ～ 9 に示す。

#### 【0127】

##### [比較例 3]

実施例 1 と同様にしてトナー 8 及び現像剤 8 の評価を行った。

#### 【0128】

比較例 3 ではトナー中のカーボンの粒径が大きく、分散が不十分であるため、各環境での帯電安定性や転写性が悪くなった。また、特に高温高湿環境でのカブリが悪化した。

#### 【0129】

また、環境の変化に対しては非常に追従性が悪く、帯電の変化が大きくなった。そのために画像の濃度が大きく変化し、安定した画像を得られなかった。カブリも非常に悪くなった。結果を表 5 ～ 9 に示す。

#### 【0130】

##### 【表 1】

	樹脂酸価 (mgKOH/g)	分子量測定結果(GPC)			
		Mw ( $\times 10^3$ )	Mn ( $\times 10^3$ )	Mp ( $\times 10^3$ )	Mw/Mn
ポリエステル樹脂	32.1	25.5	3.1	6.2	8.2
ハイブリッド樹脂	30.5	83.1	3.0	15.3	28.1
ビニル系樹脂	18.3	10.0	3.5	8.2	2.9

#### 【0131】

【表 2】

	樹脂 (部数)	第一混練物			有機金属化合物 (部数)
		カーボンブラック 部数	離型剤 (部数、融点)		
トナ-1	ハブレット樹脂 (100 部)	5	スチレングRAFTパラフィンワックス (6 部、80℃)		ジ-tert-ブチルチナ酸 アルミニウム錯体 (2.5 部)
トナ-2	ハブレット樹脂 (60 部) ポリエステル樹脂 (40 部)	"	"		"
トナ-3	ポリエステル樹脂 (100 部)	"	"		"
トナ-4	ビニル系樹脂 (100 部)	"	パラフィンワックス (6 部、58℃)		"
トナ-5	ハブレット樹脂 (100 部)	"	エチルワックス (6 部、72℃)		"
トナ-6	ハブレット樹脂 (100 部)	5	ポリエチレンワックス (6 部、105℃)		"
トナ-7	ビニル系樹脂 (100 部)	3	"		なし
トナ-8	ポリエステル樹脂 (100 部)	11	"		ベンジル酸付素錯体 (8 部)

カーボンブラック：一次粒径 31nm、吸油量 42ml/100g

【0 1 3 2】

【表 3】

	トナー酸価 (mgKOH/g)	トナーの DSC 吸熱曲線 の最大ピーク温度 (°C)	トナーの THF 可溶分の GPC による分子量分布			
			Mp ( $\times 10^3$ )	Mw ( $\times 10^3$ )	Mn ( $\times 10^3$ )	Mw/Mn
実施例 1 トナー 1	30.7	78.2	20.4	872	4.1	214
実施例 2 トナー 2	31.0	79.5	15.4	754	4.2	179
実施例 3 トナー 3	33.2	79.2	10.9	388	3.9	100
実施例 4 トナー 4	19.1	76.9	13.3	286	3.6	80
実施例 5 トナー 5	30.7	72.1	21.6	751	3.9	191
比較例 1 トナー 6	30.8	104.4	17.5	611	3.6	168
比較例 2 トナー 7	17.1	102.1	7.8	30.8	3.3	9
比較例 3 トナー 8	30.5	104.6	8.6	38.9	3.0	13

【0133】

【表 4】

	トナ粒子中のカーボンの粒径 ( $\mu\text{m}$ )	$\tan \delta$ ( $10^3 \sim 10^4 \text{Hz}$ ) の極大値	$\tan \delta$ ( $5 \times 10^4$ )	$\tan \delta$ ( $10^5$ )	$\tan \delta$ ( $10^5$ ) / $\tan \delta$ ( $5 \times 10^4$ )
実施例 1 トナ-1	0.33	0.0051	0.0067	0.0088	1.31
実施例 2 トナ-2	0.29	0.0049	0.0066	0.0095	1.44
実施例 3 トナ-3	0.43	0.0055	0.0071	0.0117	1.65
実施例 4 トナ-4	0.37	0.0046	0.0064	0.0079	1.23
実施例 5 トナ-5	0.47	0.0054	0.0067	0.0090	1.34
比較例 1 トナ-6	0.62	0.0076	0.0102	0.0139	1.36
比較例 2 トナ-7	0.59	0.0059	0.0078	0.0073	0.94
比較例 3 トナ-8	0.95	0.0125	0.0138	0.0277	2.01

【0134】

特願 2002-220975

【表 5】

	常温常湿環境(23℃、60%)の耐久試験結果(20,000 枚)				
	耐久トリボ (mC/kg)		転写率の変化 (%)	耐久後の画像濃度 (初期 1.50)	カブリ評価
	初期	耐久後			
実施例 1	-25.7	-25.9	94→94	1.49	A
実施例 2	-25.1	-26.5	95→93	1.47	A
実施例 3	-23.5	-27.1	93→91	1.48	A
実施例 4	-20.1	-19.3	94→92	1.50	B
実施例 5	-25.6	-26.1	91→87	1.45	A
比較例 1	-23.4	-22.5	91→85	1.29	C
比較例 2	-18.3	-15.1	88→80	1.58	C
比較例 3	-20.3	-28.9	85→77	1.12	C

【0135】

【表 6】

	低温低湿環境(16℃、10%)の耐久試験結果(20,000 枚)				
	耐久トリボ (mC/kg)		転写率の変化 (%)	耐久後の画像濃度 (初期 1.50)	カブリ評価
	初期	耐久後			
実施例 1	-28.3	-30.9	94→93	1.49	A
実施例 2	-27.6	-30.9	95→93	1.49	A
実施例 3	-27.7	-31.5	93→91	1.48	A
実施例 4	-25.3	-26.1	94→92	1.50	A
実施例 5	-29.8	-30.0	93→90	1.43	A
比較例 1	-27.5	-27.6	91→85	1.35	C
比較例 2	-24.3	-22.1	95→75	1.41	B
比較例 3	-26.9	-38.9	91→85	1.05	C

【0136】



【表 7】

	高温高湿環境 (30℃、80%) の耐久試験結果 (20,000 枚)				
	耐久トリボ (mC/kg)		転写率の変化 (%)	耐久後の画像濃度 (初期 1.50)	カブリ評価
	初期	耐久後			
実施例 1	-21.5	-20.3	93→92	1.52	A
実施例 2	-22.4	-20.6	94→93	1.52	A
実施例 3	-22.7	-19.5	93→91	1.54	B
実施例 4	-16.8	-17.2	94→91	1.48	B
実施例 5	-20.8	-21.0	93→90	1.51	A
比較例 1	-21.7	-16.7	85→82	1.61	C
比較例 2	-17.3	-10.4	95→75	1.38	C
比較例 3	-19.1	-15.3	86→80	1.62	D

【0137】

【表 8】

	高温高湿→低温低湿環境の耐久試験結果 (1,000 枚)				
	耐久トリボ (mC/kg)		転写率の変化 (%)	耐久後の画像濃度 (初期 1.50)	カブリ評価
	初期	耐久後			
実施例 1	-22.7	-26.8	92→90	1.47	A
実施例 2	-22.7	-27.5	91→90	1.47	A
実施例 3	-22.8	-28.5	91→91	1.45	B
実施例 4	-17.9	-22.5	93→90	1.50	B
実施例 5	-22.5	-28.6	91→89	1.47	B
比較例 1	-22.0	-24.1	87→79	1.22	D
比較例 2	-17.8	-23.6	85→80	1.36	C
比較例 3	-20.3	-31.9	85→74	1.13	D

【0138】

【表 9】

	低温低湿→高温高湿環境の耐久試験結果(1,000 枚)				
	耐久トリボ (mC/kg)		転写率の変化 (%)	耐久後の画像濃度 (初期 1.50)	カブリ評価
	初期	耐久後			
実施例 1	-27.6	-24.1	94→94	1.52	A
実施例 2	-27.7	-23.8	95→93	1.53	A
実施例 3	-26.4	-21.6	93→91	1.53	B
実施例 4	-21.8	-17.6	94→92	1.57	B
実施例 5	-28.6	-23.8	93→92	1.52	A
比較例 1	-26.5	-17.1	85→79	1.68	D
比較例 2	-22.1	-11.9	90→74	1.65	C
比較例 3	-25.4	-15.5	85→79	1.76	D

【0139】

## 【発明の効果】

本発明によれば、環境に左右されず、優れた帯電性、転写性を発揮して常に安定した画像を供給できる黒トナーを提供することができる。

## 【図面の簡単な説明】

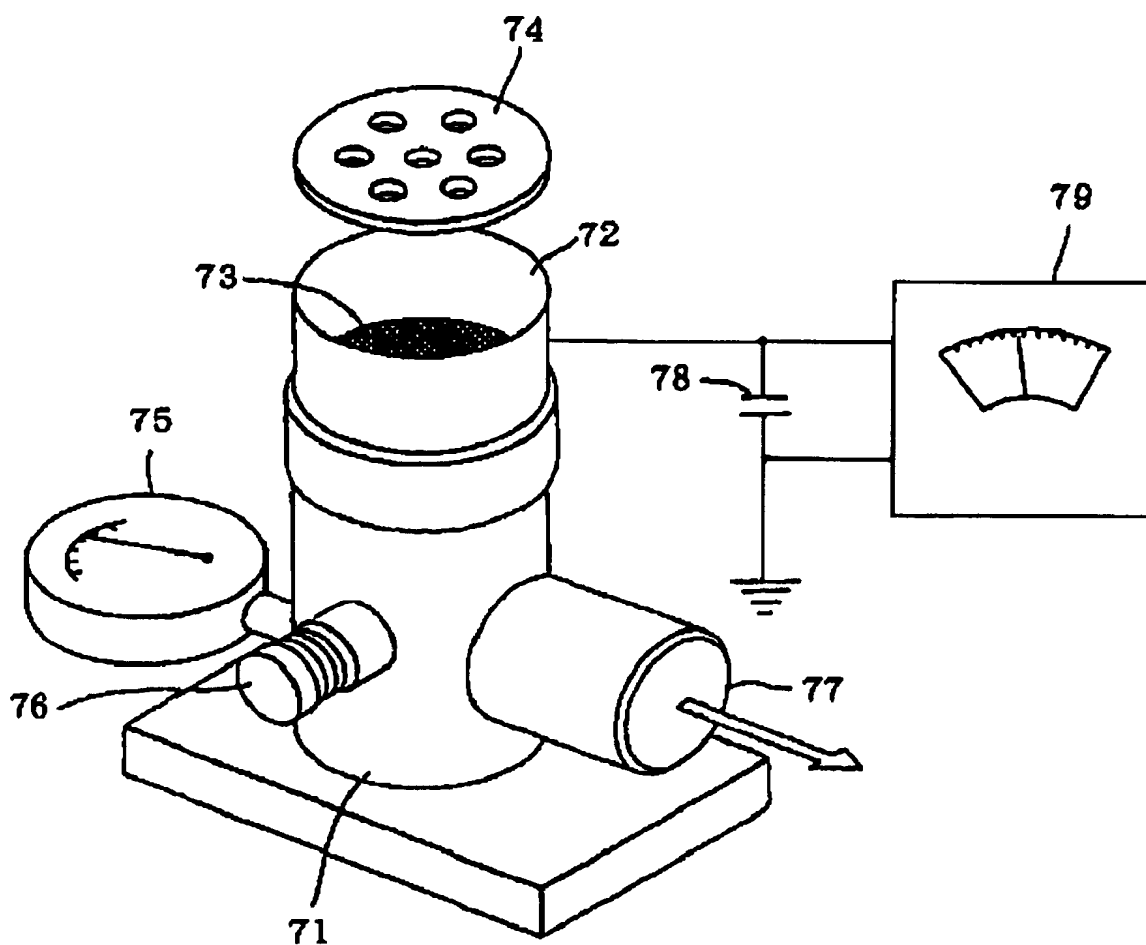
【図 1】

摩擦帯電量の測定に用いる装置の概略図である。

【書類名】

図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 苛酷な環境変化においても帯電性、転写性に優れた黒トナーを提供するものである。

【解決手段】 結着樹脂、カーボンブラック、有機金属化合物及び離型剤を少なくとも含有するトナー粒子を有するトナーにおいて、

該トナー粒子の重量平均粒径が  $4.0$  乃至  $10.0 \mu\text{m}$  であり、

該トナー粒子中のカーボンブラックの粒径が  $0.5 \mu\text{m}$  以下であり、

該カーボンブラックはトナー粒子中の結着樹脂  $100$  質量部に対して  $2$  乃至  $10$  質量部含有され、

誘電損率  $\epsilon''$  / 誘電率  $\epsilon'$  で示されるトナーの損失正接  $\tan \delta$  が周波数  $10^3$  乃至  $10^4 \text{Hz}$  の範囲において、

$$\tan \delta (10^3 \sim 10^4 \text{Hz}) \leq 0.006$$

であり、周波数  $5 \times 10^4 \text{Hz}$  と周波数  $10^5 \text{Hz}$  との損失正接  $\tan \delta$  との比が

$$1.05 \leq \tan \delta (10^5 \text{Hz}) / \tan \delta (5 \times 10^4 \text{Hz}) \leq 1.80$$

であることを特徴とする。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 2 - 2 2 0 9 7 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 1 0 0 7 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 3 0 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号

氏 名

キヤノン株式会社